

ELECTROCHEMICAL FORMATION OF MOLYBDENUM-CONTAINING ANODE OXIDE COATINGS ON AISI 304 STEEL

Shtefan V.V., Kanunnikova N.A.

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The kinetics of the anodic formation of oxide layers on steel in the potentiodynamic mode with a potential sweep rate of $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in acidic sulfate electrolytes was studied using the linear voltammetry method. It has been established that an increase in the concentration of molybdenum oxoanions leads to an increase in anodic currents and an expansion of the active dissolution region, to a shift of the stationary potential to an electropositive region, which indicates that oxoanions passivated the steel surface. Studies of the morphology and structures of the obtained coatings revealed that an increase in the concentration of molybdenum oxoanions leads to a decrease in the size of the globules, and at a certain concentration the association of the globules is observed.

Keywords: stainless steel, voltammetry, anodic oxide coatings, molybdenum, morphology, corrosion, impedance.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ МОЛІБДЕНВМІСНИХ АНОДНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ 08X18H10

Штефан В.В., Кануннікова Н.О.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Серед численних корозійностійких сталей і сплавів найбільше застосування в різних галузях промисловості технічно розвинених

країн знайшли аустенітні хромонікелеві сталі типу 08X18H10 та їх модифікації [1, 2]. Ці сталі відповідають найрізноманітнішим споживчим вимогам і в сучасній техніці в багатьох випадках незамінні. Однак, нержавіючі сталі схильні до локального руйнування, що призводить до різкого погіршення їх механічних властивостей. Численні дослідження [3 – 5] показують, що хромонікелева сталь проявляє достатню корозійну стійкість в багатьох кислотах, однак хлоридні розчини є занадто агресивними по відношенню до неї, оскільки хлорид-іони порушують пасивність сплаву або, принаймні, перешкоджають її появи. Вплив хлоридів на корозію хромонікелевих нержавіючих сталей в присутності кисню призводить до міжкристалітного корозійного розтріскування [8], що пояснюється здатністю іонів хлору адсорбуватись оксидними плівками і витіснити з них кисень, утворюючи при цьому розчинний хлорид заліза. Авторами [9] досліджено корозійну поведінку нержавіючої сталі в розчині хлориду натрію і виявлено, що вже через кілька годин на поверхні зразків виникають пошкодження у вигляді пітингів глибиною до 120 нм.

Найбільш істотне руйнування обладнання та техніки надає не механічний знос, а процеси корозії і старіння матеріалів під дією кліматичних факторів [8 – 10]. Особливо чутливі до щілинної та пітингової корозії нержавіючі сталі, пасивний стан яких зумовлено доступом окисників, що забезпечують збереження їх в пасивному стані. До них відносяться в першу чергу нержавіючі сталі, будучи при

цьому найважливішими конструкційними матеріалами [5]. Інтерес до цього небезпечного виду корозії відображається в розширенні за останні 10-20 років обсягу літератури, присвяченій її механізму, методу захисту і прискореним випробувань на стійкість проти її [4,6].

В даний час вирішення питань захисту матеріалів і конструкцій від різних типів корозійного руйнування є пріоритетним завданням, що зумовлює необхідність розробки нових засобів захисту корозійностійких матеріалів [7-10]. Одним з ефективних методів формування на поверхні металів покриттів з необхідним набором функціональних властивостей є метод електрохімічного оксидування. При анодній поляризації на вентильних металах, таких як титан, алюміній, цирконій, тантал, ніобій формуються безпористі, щільні оксидні шари, які дозволяють не тільки забезпечити безпечну експлуатацію, але значно знизити витрати на ремонт та відновлення після поломок, руйнувань виробів та складних технічних систем при впливі кліматичних факторів [11 – 13]. Переваги цього методу полягають в тому, що захисне анодно-оксидне покриття (АОП) зростає безпосередньо з «тіла» металу, а не наноситься ззовні, тому практично відпадають питання адгезії [3]. Анодування сталей не викликає водневої крихкості та розміри деталей істотно не змінюються. Склад та властивості оксидних покриттів визначаються природою металу та електроліту, а також залежать від умов їх одержання [7 – 8].

В останні роки доказана можливість електрохімічного оксидування високолегованих сталей. Evans показав [10 – 13], що при хімічній

обробці зразків з нержавіючих сталей в гарячих водних розчинах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$ товщина сформованої пористої плівки експоненціально зростає з часом витримки, що обумовлює складність регулювання процесу і погану продуктивність результату. Плівка зростає на зовнішній поверхні, межує з електролітом за рахунок утворення частинок шпінелі із металевих іонів – продуктів розчинення сталі, дифундуючих від внутрішньої поверхні в порах шару, та із іонів Cr^{3+} , що утворюються за рахунок катодного відновлення CrO_4^{2-} . Електрохімічне оксидування дозволяє керувати товщиною і, звісно колір шару, так як в цьому випадку його товщина по закону Фарадея пропорційна добутку густини струму за час. Згідно [11] одержані пористі, що обмежує їх застосування як захисні покриття, оксидні плівки на сталі 08X18H10 в 6М H_2SO_4 при 50°C. У зв'язку з цим розробка композицій, які містять оксоаніони молібдену, направлена на вдосконалення відомих і пошук нових методів модифікації складу і властивостей захисних оксидних покриттів. Введення сполук молібдену до складу АОП дозволить змінити структуру шару, що в свою чергу відобразиться на морфології та протикорозійних властивостях композиційних матеріалів. Це допоможе розширити області застосування сталей, зокрема для деталей в авіації та машинобудуванні в агресивних середовищах.

Мета роботи – визначити вплив концентрації оксоаніонів молібдену на анодну поведінку, морфологію, корозійну стійкість та структуру АОП на сталі 08X18H10.

1. Методика експерименту

Дослідження анодної поведінки сталі 08X18H10 на пластині з площею поверхні 4 см² проводили методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА) в електролітах, наведених в табл.1. Потенціал досліджуваного сталевго електрода вимірювали відносно потенціалу хлоридсрібного електрода ЭВЛ–1М1 [3]. Як допоміжний електрод використовували платину. Анодні поляризаційні криві отримували за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-Pro. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с [6].

Таблиця 1. Склади електролітів дослідження анодної поведінки сталі 08X18H10

№	Вміст компонентів, г/л		
	H ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O
1	300	50	–
2	300	50	5
3	300	50	10
4	300	50	15
5	300	50	20

Формування АОП здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму 8 А/дм² протягом 25 хвилин в електролітах, наведених в таблиці 1. Як катод використовували пластину із сталі 08X18H10 з площею поверхні 4 см². Процес проводили в комірці з робочим об'ємом 200 мл з системою безперервного перемішування. Температуру електроліту підтримували в межах 50–60°C. Оксидування проводили з використанням джерела постійного струму Б5–50 [3, 6].

Дослідження морфології проводили за допомогою металографічного мікроскопа ZEISSAxio з цифровою відеокамерою AxioCamMRc5, що забезпечує збільшення в 50-1000 разів [6].

Корозійну стійкість композиційних оксидних покриттів досліджували в 3%-му водному розчині хлориду натрію методом лінійної вольтамперометрії та поляризаційного опору за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-pro в трьохелектродній комірці: робочий електрод – окисдована сталь 08X18H10 (робоча поверхня зразків 1 см²), електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий дріт.

Структуру композицій АОП на сталі 08X18H10 досліджували методом імпедансної спектроскопії з використанням системи IPC-pro–FRA в 3%-му водному розчині хлориду натрію за методикою [3, 14,15].

2. Результати експерименту та їх обговорення

Анодна поведінка сталі 08X18H10. На анодній поляризаційній залежності №1, одержаної в розчині сульфатної кислоти та хлориду натрію, можна виділити три області, що характеризують різні стадії електрохімічного процесу: активне розчинення, активно-пасивний стан і область виділення кисню (рис.1).

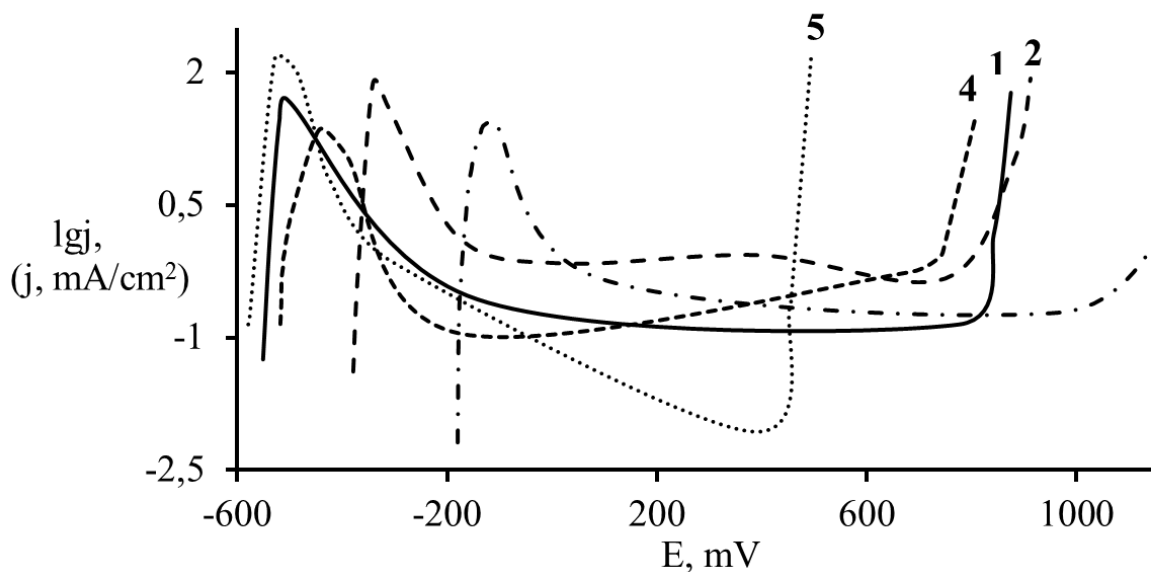


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності сталі 08X18N10 в молибденвмісних електролітах.

Номери кривих відповідають порядковим номерам електролітів.
Швидкість розгортки 2 мВ/с

Перший підйом густини струму відповідає процесу розчинення сталі. Наслідком цього є збільшення концентрації іонів металу в прианодному шарі електроліту і пасивація електрода при потенціалі - 505 мВ. При потенціалі повної пасивації 775 мВ нержавіюча сталь переходить в пасивний стан. Область пасивності знаходиться в діапазоні потенціалів від 775 до 841 мВ. Другий підйом густини струму спостерігається при потенціалі 841 мВ, що вказує на початок нового процесу – виділення кисню.

При додаванні оксоаніонів молибдену концентрацією 5-10 г/л до електроліту №1 відбувається зсув стаціонарного потенціалу в більш електропозитивну область на 170-360 мВ. Подальший зсув потенціалу

в анодну область збільшують анодні струми та розширюють області активного розчинення сталі, що вказує на пасивацію оксоаніонами поверхні. У пасивній області швидкість розчинення сплаву практично не залежить від потенціалу, що пов'язане з утворенням на поверхні пасивної плівки. Подальше зростання концентрації викликає розчинення анода, що підтверджує зворотній зсув стаціонарного потенціалу, а оксоаніони молібдену переходять в стан окисників. При концентрації 20 г/л оксоаніонів молібдену густина струму повної пасивації зменшується на 2-а порядки, потенціал виділення кисню зсувається в більш позитивний бік на 400 мВ, що вказує на зміну структури анодної плівки.

Хронопотенціограма сталі 08X18H10 в молібденвмісних електролітах при варіюванні концентрації оксоаніонів молібдену демонструє, що стаціонарний потенціал зміщується в електропозитивну сторону (рис.2). Подальше збільшення тривалості часу експозиції сталі в молібденвмісних електролітах не впливає на величину стаціонарного потенціалу.

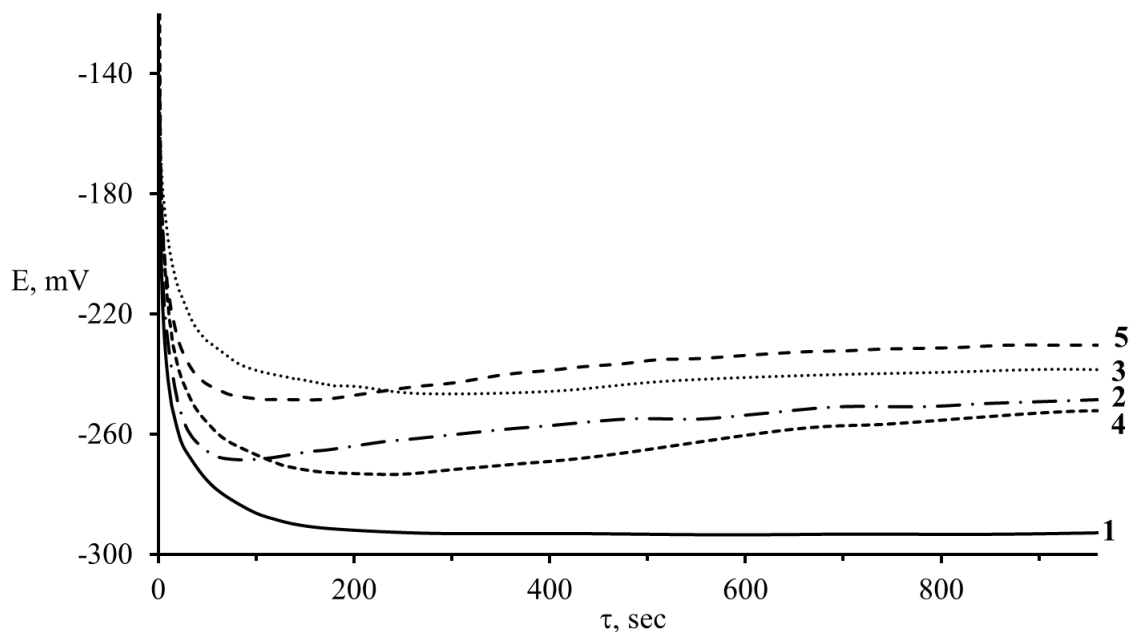


Рис. 2. Хронопотенціограма сталі 08Х18Н10 в молібденвмісних електролітах
Номери кривих відповідають порядковим номерам електролітів.

Формування покриттів. В результаті електролізу були одержані АОП на нержавіючій сталі з електролітів №1-5. Покриття одержане з електроліту №1 має коричнево-чорний колір, а з молібденвмісних – чорний. Анодний шар є суцільним, щільним та добре зчепленим з основою.

Морфологія покриттів. На рис. 3 представлені мікрофотографії зовнішньої поверхні сталі 08Х18Н10 після електролізу зі збільшенням в 1000 разів. Покриття одержане із електроліту №1 має глобули розміром 5–10 мкм.

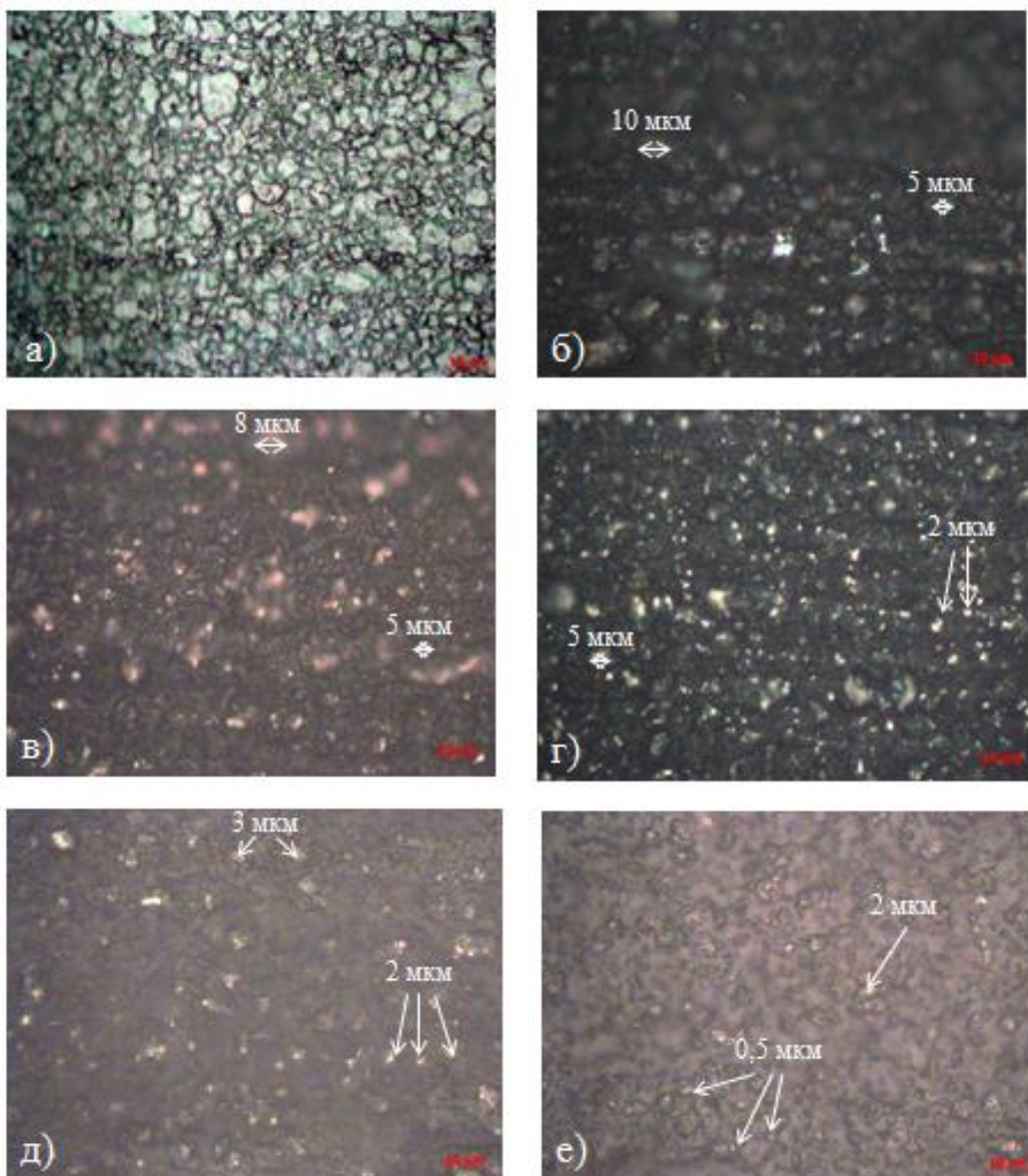


Рис.3. Мікрофотографії поверхні сталі 08X18H10 до (а) після електролізу в розчинах: №1(б), №2 (в), №3 (г), №4 (д), №5 (е).
Густина струму 8 А/дм²

Додавання до електроліту №1 оксоаніонів молібдену суттєво змінює морфологію та колір покриття. При концентрації 5 г/л розміри глобул сягають 5-8 мкм, а при 20 г/л – 0,5-2 мкм, крім того

спостерігається об'єднання глобул, що узгоджується з дослідженнями ЛВА. *Корозійна стійкість одержаних покриттів.* Протикорозійні властивості сформованих АОП на сталі 08X18H10 досліджені шляхом проведення електрохімічних поляризаційних випроб у 3% водному розчині хлориду натрію.

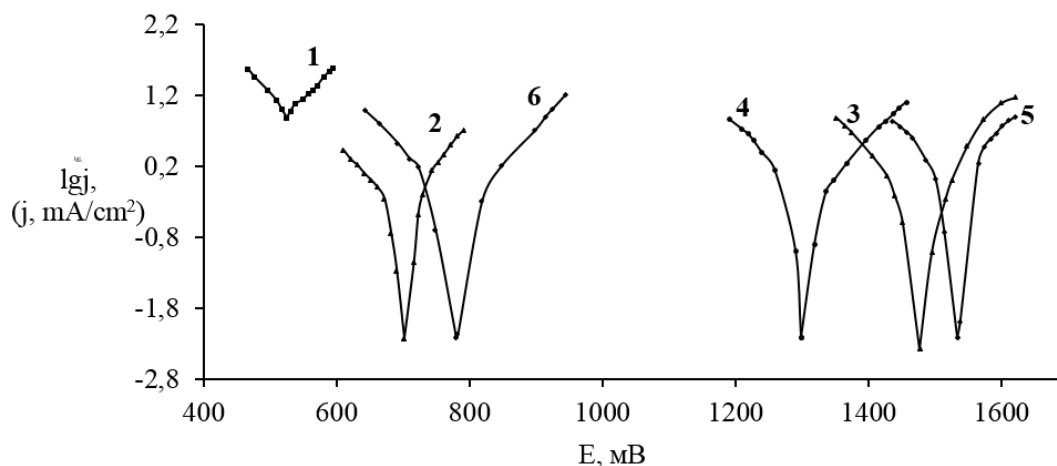


Рис.4. Поляризаційні залежності в 3% NaCl сталі 08X18H10 (1) з АОП, отриманими в розчинах: №1 (2), №2 (3), №3 (4), №4 (5), №5 (6)

Аналіз поляризаційних залежностей (рис.4) показує, що додавання до складу АОП оксоаніонів молібдену зміщує потенціал вільної корозії в бік позитивних значень.

Результати корозійних випробувань (табл.2.) свідчать про те, що із збільшенням концентрації вентильного металу підвищується поляризаційний опір у 2-15 разів.

Значення швидкості корозії (k_j) зменшується із збільшення концентрації оксоаніонів молібдену. Таким чином, одержання АОП на нержавіючій сталі підвищує корозійну стійкість оксидних шарів у хлоридних середовищах.

Таблиця 2. Корозійні характеристики сталі 08X18H10 з АОП,
отриманими в розчинах №1-5

№	R_p , кОм·см ²	b_k , мВ	b_a , мВ	B , мВ	k_j , А·м ²	R_y , кОм
Без АОП	3,1	84	91	19	$1,24 \cdot 10^{-6}$	3,0
1	28,1	91	80	18	$1,33 \cdot 10^{-7}$	14,7
2	46,3	93	75	18	$7,84 \cdot 10^{-8}$	859,1
3	403,8	87	52	14	$3,54 \cdot 10^{-9}$	900,7
4	425,6	91	90	19	$9,32 \cdot 10^{-9}$	1359,9
5	439,5	99	96	21	$9,64 \cdot 10^{-9}$	6960,0

Імпедансна спектроскопія. Імпедансний спектр системи сталь-АОП-електроліт описується рівнянням, яке справедливе для подібних системи метал-оксид-електроліт [3, 14, 15]. Дотичність математичного апарату підтверджується геометрією залежностей представлених на рис.5, які використовували для розрахунку опору (R_y) витоку за дефектами та включеннями АОП, що проводять електричний струм. Значення опору витоку (табл.2) свідчать, що утворення на поверхні АОП призводить до збільшення опору у декілька разів, що корелюється із даними отриманими методом поляризаційного опору. Спостерігаємо прямопропорційний вплив концентрації оксоаніонів молібдену на величину опору витоку та зворотну пропорційність для величини $\text{tg}\delta$ (рис.5б). Останній факт вказую на утворення менш дефектного й пористого шару композиції при концентрації оксоаніонів молібдену 20 г/л, що повністю узгоджується з дослідженнями морфології АОП (рис.3e).

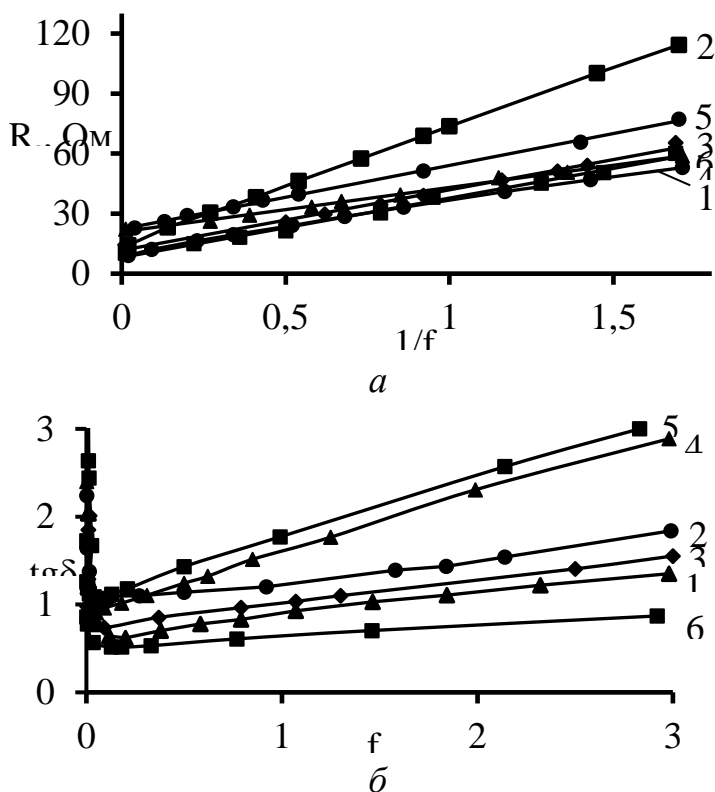


Рис.5. Залежність R_s (а) та $\text{tg}\delta$ (б) від частоти в 3% NaCl сталі 08X18H10 (1) з АОП, отриманими в розчинах: №1 (2), №2 (3), №3 (4), №4 (5), №5 (6)

3. Висновки

На підставі експериментальних результатів доведено вплив оксоаніонів молібдену на анодну поведінку сталі 08X18H10. Встановлено, що введення молібдату натрію до розчину №1 змінює морфологію та колір одержаних покриттів, а збільшення концентрації призводить до зменшення розмірів глобул. При концентрації 20 г/л спостерігається їх об'єднання, і як наслідок, менш пористе та дефектне покриття. Згідно результатам корозійних випробувань доведено, що збільшення концентрації оксоаніонів молібдену підвищує поляризаційний опір та зменшує швидкість корозії отриманих АОП,

тобто дані матеріали демонструють високу корозійну стійкість у хлоридних середовищах.

Література

- [1] R.T. Loto, O.O. Joseph, O. Akanji, J. Mater. Environ. Sci. 6.9 (2015) 2409–2117.
- [2] M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd E Rehim, M.M. Hamza, Arabian Journal of Chemical and Environmental Research. 2.2 (2015) 37-50.
- [3] V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Pilipenko, & H. Pancheva, Materials Today: Proceedings. 6(P2) (2019) 149–156.
- [4] V. Alar, I. Žmak, B. Runje, A. Horvatić, Int. J. Electrochem. Sci. 11(2016) 7674 – 7689.
- [5] T. Bellezze, G. Roventi, A. Quaranta, R. Fratesi, Materials and Corrosion. 59.9 (2008) 727–731.
- [6] V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, Proceedings of Odessa Polytechnic. 3(56) (2018) 89–94.
- [7] V.V. Shtefan, O.O. Smyrnov, A.O. Bezhenko, A.S. Epifanova, N.O. Kanunnikova, M.M. Metenkanych, S.A. Knyazev, Mater. Sci. 54.4 (2019) 512–518.
- [8] L.E. Umoru, A.A. Afonja, B. Ademodi., Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 7.4 (2008) 291–299.
- [9] M. Femenia, C. Canalias, J. Pan, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 274–281.
- [10] S. Liu, S.Y. Gao, Y.F. Zhou, X.L. Xing, X.R. Hou, Mater. Sci. Eng. 617 (2014) 127–138.
- [11] R.A. Mirzoev, A.D. Davydov. St. Petersburg, Publishing house of the Polytechnic University. (2013) 382.
- [12] A.D. Davydov, Electrochemistry. 30.8 (1994) 965–976.
- [13] E.N. Kablov, O.V. Startsev, A.S. Krotov, V.N. Kirillov, Deformation and destruction of materials. 12 (2010) 40–46.
- [14] V.V. Shtefan, A.Yu Smirnova, Russian Journal of Electrochemistry. 51.12 (2015) 1168–1175.
- [15] V.V. Shtefan, A.Yu Smirnova. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 53.2 (2017) 322–328.